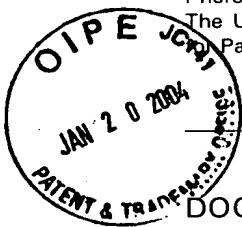


**Certification under 37 CFR 1.8(a)**

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with The United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to Commissioner Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on January 15, 2004.



Brian W. Hameder

Name

Signature

DOCKET: CU-3297

**IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE**

APPLICANT: Lunjia XIE et al )  
SERIAL NO: 10/620,508 ) Group Art Unit: 1621  
FILING DATE: July 16, 2003 ) Examiner:  
TITLE: A SILICON ETHER COMPOUND, A METHOD )  
FOR THE PREPARATION THEREOF AND USE )  
THEREOF )

MAIL STOP MISSING PARTS  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Dear Sir:

Attached herewith is a certified copy of Chinese Application 02125224.6 filed July 17, 2002, for which priority is claimed under 35 USC 119.

Respectfully submitted,

January 15, 2004

Date

/16

Attorney for Applicant

Brian W. Hameder, Reg. 45613  
c/o Ladas & Parry  
224 South Michigan Avenue  
Chicago, Illinois 60604  
(312) 427-1300

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 07 17

申 请 号： 02 1 25224.6

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种硅醚化合物及其制备方法和应用

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司  
北京化工研究院

发明人或设计人：谢伦嘉；高明智；李天益；赵思源；张明森；吴长江

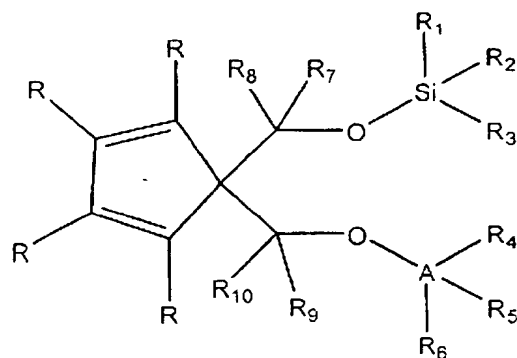


中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2003 年 8 月 18 日

1、 一种具有通式 (I) 的硅醚化合物:



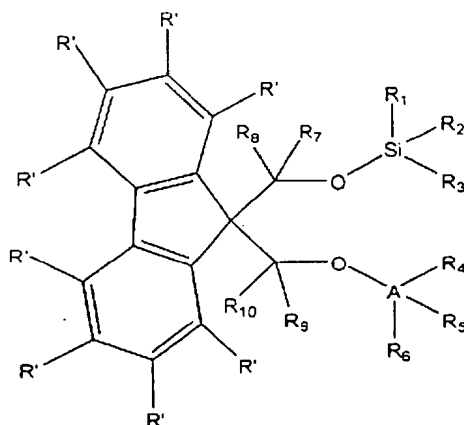
(I)

其中, R 和  $R_1 \sim R_{10}$  基团可相同或不同, 代表氢、卤原子、直链或支链的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基,  $C_3 \sim C_{20}$  环烷基,  $C_6 \sim C_{20}$  芳基,  $C_7 \sim C_{20}$  烷芳基或  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基, 且两个或两个以上的 R 基团可以相互键连形成饱和或不饱和的缩合环状结构, 该缩合环状结构可以被与  $R_1$  相同定义的基团所取代;

R 和  $R_1 \sim R_{10}$  基团任意包含一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一起的取代物, 所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子;

A 代表碳原子或硅原子。

2、根据权利要求 1 所述的硅醚化合物, 具有通式 (II) 的结构:



(II)

其中,  $R_1 \sim R_{10}$  和 A 如通式 (I) 所定义,  $R'$  可相同或不同, 代表氢、卤原子、

直链或支链的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基,  $C_3 \sim C_{20}$  环烷基,  $C_6 \sim C_{20}$  芳基,  $C_7 \sim C_{20}$  烷芳基或  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基。

3、根据权利要求 2 所述的硅醚化合物, 其中 A 代表碳原子,  $R_1 \sim R_3$  为相同或不相同的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基,  $R_4 \sim R_6$  为相同或不相同的氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基,  $R_7 \sim R_{10}$  和  $R'$  为氢原子。

4、根据权利要求 2 所述的硅醚化合物, 其中 A 代表硅原子,  $R_1 \sim R_6$  为相同或不相同的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基,  $R_7 \sim R_{10}$  和  $R'$  为氢原子。

5、根据权利要求 1 所述的硅醚化合物, 可选自如下化合物:

- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (三甲基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (三乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (三苯基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (二甲基乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (二甲基丙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (二甲基叔丁基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (二甲基苯乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[ (二甲基苯基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (三甲基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (三乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (三苯基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (二甲基乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (二甲基丙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (二甲基叔丁基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (二甲基苯乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[ (二甲基苯基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (三甲基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (三乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (三苯基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (二甲基乙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (二甲基丙基硅基) 氧基甲基] 苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[ (二甲基叔丁基硅基) 氧基甲基] 苄;

9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;  
9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;  
9,9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9,9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄。

6、权利要求 1—5 之一所述的硅醚化合物的制备方法，其特征在于：

在碱存在下，将 3-炔氧基丙醇类化合物与三烷基硅化试剂反应，生成相应的  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：

9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)苄类化合物与三烷基硅化试剂反应，生成 9-(炔氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]苄类化合物。

8、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：

9,9-双(羟甲基)苄化合物与三烷基硅化试剂反应，生成 9,9-双[(三烷基硅基)氧基甲基]苄类化合物。

9、权利要求 1—5 之一所述的硅醚化合物在烯烃聚合反应中的应用。

## 一种硅醚化合物及其制备方法和应用

## 技术领域

本发明涉及一种新型的硅醚化合物，该化合物的制备方法以及该化合物在制备烯烃聚合催化剂中的应用。

## 背景技术

W0 00/63261 公开了用于烯烃聚合的外部给电子体化合物（外给电子体），即通式为  $R^{11}aR^{12}bSi(OR^{13})c$  的硅化合物，其中  $a$  和  $b$  为 0 至 2 的整数， $c$  为 1~3 的整数且  $(a+b+c)$  的和为 4， $R^{11}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{13}$  分别是  $C_1 \sim C_{18}$  的烃基，任选含有杂原子。其中特别优选的硅化合物， $a$  为 1， $b$  为 1， $c$  为 2， $R^{11}$  和  $R^{12}$  中至少有一个是选自具有 3~10 个碳原子的支化烷基、链烯基、亚烷基、环烷基或芳基基团，任选含有杂原子，并且  $R^{13}$  为  $C_1 \sim C_{10}$  烷基基团，特别是甲基，如环己基甲基二甲氧基硅烷。此外，优选的硅化合物还有  $a$  为 0， $c$  为 3， $R^{12}$  为支化烷基或环烷基，任选含有杂原子，且  $R^{13}$  为甲基，如化合物环己基三甲氧基硅烷等。

值得注意的是是一般观点认为上述通式为  $R^{11}aR^{12}bSi(OR^{13})c$  的硅化合物，如果  $c$  为 1，则它不是优良的外给电子体。现有技术从未把  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物作为外给电子体用于烯烃聚合反应，但是，非常令人意外，本发明人发现一类  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物，用作烯烃聚合外部给电子体化合物，性能优良。化合物 9-(烷氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]苄类化合物和 9,9-双[(三烷基硅基)氧基甲基]苄类化合物都是特殊的  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物，并且至今也未见文献报道这两种化合物及其合成方法。

## 发明内容

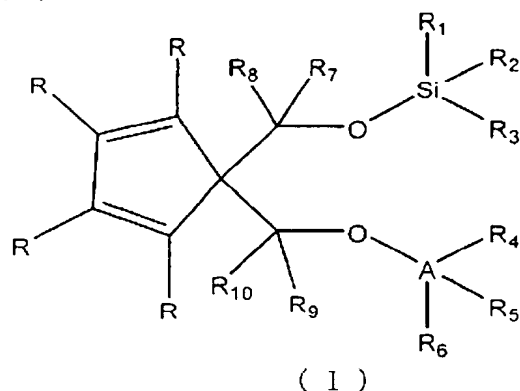
具有如下通式 (I) 的  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物：

其中， $R$  和  $R_1 \sim R_{10}$  基团可相同或不同，代表氢、卤原子、直链或支链的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基， $C_3 \sim C_{20}$  环烷基， $C_6 \sim C_{20}$  芳基， $C_7 \sim C_{20}$  烷芳基或  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基，且两个或两个以上的  $R$  基团可以相互键连形成饱和或不饱和的缩合环状结构，该缩合环状结构可以被与  $R_1$  相同定义的基团所取代；

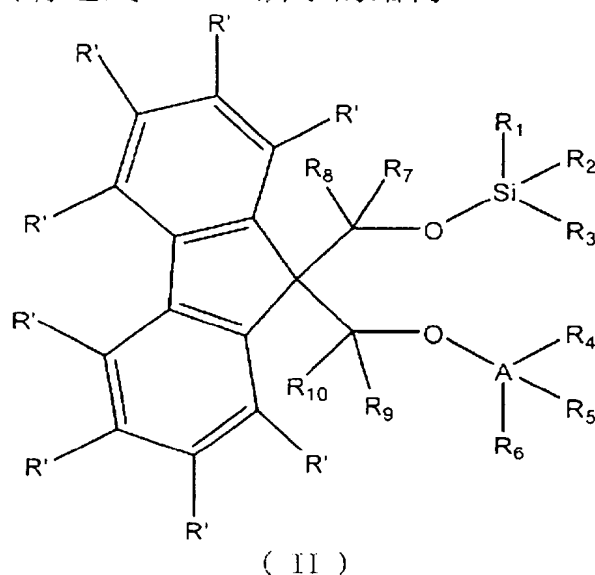
$R$  和  $R_1 \sim R_{10}$  基团任意包含一个或多个杂原子作为碳原子或氢原子或两者一

起的取代物，所述的杂原子选自氮、氧、硫、硅、磷或卤原子；

A 代表碳原子或硅原子。



优选的化合物是具有通式 (II) 所示的结构：



其中， $R_1 \sim R_{10}$  和 A 如通式 (I) 所定义， $R'$  为相同或不同的氢、卤原子、直链或支链的  $C_1 \sim C_{20}$  烷基， $C_3 \sim C_{20}$  环烷基， $C_6 \sim C_{20}$  芳基， $C_7 \sim C_{20}$  烷芳基或  $C_7 \sim C_{20}$  芳烷基；

优选 A 代表碳原子， $R_1 \sim R_3$  为相同或不不同的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基， $R_4 \sim R_6$  为相同或不不同的氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基；更优选  $R_1$ 、 $R_2$  为甲基， $R_3$  为甲基或叔丁基， $R_4 \sim R_{10}$  和  $R'$  为氢原子；

优选 A 代表硅原子， $R_1 \sim R_6$  为相同或不不同的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、苯基，更优选  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  为甲基， $R_3$ 、 $R_6$  为甲基或叔丁基， $R_7 \sim R_{10}$  和  $R'$  为氢原子。

本发明的  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚化合物可以具体选自如下的实例:

- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(甲氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(乙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9-(正丙氧基甲基)-9-[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;
- 9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;



13

9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(三乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(三苯基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(二甲基乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(二甲基丙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(二甲基叔丁基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯乙基硅基)氧基甲基]苄;  
2-氟-9, 9-双[(二甲基苯基硅基)氧基甲基]苄。

本发明的新型  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物的合成方法如下: 在碱存在下, 将 3-炔氧基丙醇类化合物或 1, 3-丙二醇类化合物与三烷基硅化试剂反应, 生成相应的  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物或 1, 3-双[(三烷基硅基)氧基]丙烷类化合物。

与通式(I)相对应的二元醇可以根据现有技术来合成。例如, 9, 9-双(羟甲基)苄可以参照文献方法 (Acta Chemica Scandinava 1967, 21, 718) 由苄来制备; 按同样方法, 以 2-氟苄 (参见 Chem. and Ind. 1961, 179) 为原料可制备 2-氟-9, 9-双(羟甲基)苄。

本发明公开的通式(I)所包括的 9-(炔氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]苄类化合物是以与通式(I)相对应的二元醇为起始原料, 先与卤代烷进行单羟基醚化反应, 生成的 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)苄类化合物再与三烷基硅化试剂反应制备得到的。具体包括以下步骤:

(1) 二元醇的单醚化

二元醇 9, 9-双(羟甲基)苄, 在碱的存在下, 与卤代烷进行单羟基醚化反应, 生成 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)苄,

其中, 所用的溶剂选自四氢呋喃、二甲基亚砷、乙醚、二甲基甲酰胺、脂肪烃如戊烷、己烷、庚烷和芳烃如苯、甲苯,

所用的碱为金属或碱土金属的氢化物、氢氧化物或碳酸盐, 如氢化钠、氢化钾、氢化钙、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾等, 优选为氢化钠和氢氧化钠, 且优选在二元醇、卤代烷和溶剂加入后再逐渐加入,

碱与二元醇的摩尔比是 0.5~1.5: 1, 优选为 0.8~1.2: 1,

卤代烷与二元醇的摩尔比是 1~10: 1, 优选为 2.5: 1;

## (2) 单醚化物的硅化

将步骤(1)所得的单醚化物 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)芴, 与三烷基硅化试剂, 在反应温度为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ , 优选 $-5^{\circ}\text{C}$ 至室温下进行反应, 生成 9-(炔氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]芴,

其中, 所用的溶剂选自卤代烃、烃、醚, 优选二氯甲烷、三氯甲烷、苯、甲苯、正己烷、环己烷、石油醚、乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚等, 更优选的溶剂是二氯甲烷,

三烷基硅化试剂可以选自三烷基卤硅烷或六烷基二硅胺烷, 如三甲基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷、二甲基叔丁基氯硅烷、六甲基二硅亚胺等,

如果采用三烷基卤硅烷为三烷基硅化试剂, 则该反应需要在碱存在下进行, 并且优选的投料摩尔比是 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)芴: 三烷基卤硅烷: 碱=1: 1~1.2: 1~1.2, 该反应所用的碱包括无机碱和有机碱, 例如 Na, K, NaOH, KOH, NaH, KH,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{Me}_3\text{N}$ ,  $\text{Bu}_3\text{N}$ , 吡啶, 咪唑, 4-二甲氨基吡啶等, 优选为有机碱, 如  $\text{Et}_3\text{N}$ , 咪唑, 4-二甲氨基吡啶。

如果采用六烷基二硅胺烷为三烷基硅化试剂, 则该反应可以不加碱, 并且优选的投料摩尔比为 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)芴: 六烷基二硅胺烷=1: 0.5~0.6。

本发明公开的通式(I)所包括的 9,9-双[(三烷基硅基)氧基甲基]芴类化合物, 是由通式(I)相对应的二元醇如 9,9-双(羟甲基)芴与三烷基硅化试剂反应而制得。其制备方法与由单醚化物 9-(炔氧基甲基)-9-(羟甲基)芴硅化制备 9-(炔氧基甲基)-9-[(三烷基硅基)氧基甲基]芴的方法类似, 但是优选的投料摩尔比为: 1) 如果三烷基硅化试剂是三烷基卤硅烷, 则二元醇: 三烷基卤硅烷: 碱=1: 2~3: 2~3; 2) 如果三烷基硅化试剂是六烷基二硅胺烷, 则二元醇: 六烷基二硅胺烷=1: 1~1.2。

本发明的化合物及其中间体, 其结构可经质谱分析、 $^1\text{H}$ 核磁共振分析和红外光谱分析确认。本发明旨在发展新一代聚丙烯外给电子体化合物。一般观念认为三烷基炔氧基硅烷不是优良的聚烯烃外给电子体, 不适宜用于提高聚烯烃产物的等规度。但是, 本发明人将  $\gamma$ -[(三烷基硅基)氧基]醚类化合物(包括 1,3-双[(三烷基硅基)氧基]丙烷类化合物)代替现有外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷, 用于烯烃聚合反应, 保持了高的催化活性, 提高了现有催化剂制备聚丙烯的等规度, 并且具有一定的氢调敏感性, 是新型高效外给电子体。

## 具体实施方式

### 实施例 1

#### 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴的制备

在氮气保护和无水条件下,依次加入 80 ml 四氢呋喃、22.6 g 9,9-双(羟甲基)芴和 57 g 碘甲烷,搅拌并使反应物完全混合均匀。在室温下,于 2 小时内,分批加入 4.6 g 含量为 52%的氢化钠,加完后再继续搅拌 2 小时。

通过蒸馏回收未反应的碘甲烷,用 100 ml 水稀释剩余的物料,用乙醚萃取两次,每次用 100 ml。合并乙醚萃取液,加入无水硫酸钠干燥。干燥后的乙醚溶液蒸干后,得到 22.8 g 粗品。经柱层析分离纯化后得到 14.9 g 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴(收率 62%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (ppm): 1.70 (s, 1H, OH), 3.40 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.71 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.96 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7.31 (t, 2H, 2ArH), 7.41 (t, 2H, 2ArH), 7.65 (d, 2H, 2ArH), 7.75 (d, 2H, 2ArH)。

### 实施例 2

#### 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]芴的制备

1g 9-(甲氧基甲基)-9-(羟甲基)芴溶于 20 ml 二氯甲烷。将该溶液冷却  $5^\circ\text{C}$  以下,加入 0.7 ml 三乙胺,搅拌 5 分钟,然后滴加 0.6 ml 三甲基氯硅烷,继续搅拌 2 小时。室温下再搅拌 1 小时。反应液用水洗涤,分出的有机层用无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩得 1.41 g 浓缩物(收率 86%)。质谱分析(EI)  $m/e$ : 312 ( $\text{M}^+$ )。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (ppm): 0.15 (s, 9H,  $3\text{CH}_3$ ), 3.42 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.74 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.82 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 7.36 (t, 2H, ArH), 7.44 (t, 2H, ArH), 7.70 (d, 2H, ArH), 7.80 (d, 2H, ArH)。

### 实施例 3

#### 9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]芴的制备

将 1 g 9,9-双(羟甲基)芴和 20 ml 二氯甲烷混合,用冰浴冷却混合液。于混合液加入 1.9 ml 三乙胺,再滴加 1.4 ml 三甲基氯化硅烷。冰浴下搅拌 2 小时。反应液用水洗涤,分出有机层,用无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩得 1.14 g 浓缩物(收率 88%)。质谱分析(EI)  $m/e$ : 370 ( $\text{M}^+$ )。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$  (ppm): 0.08 (s, 18H,  $6\text{CH}_3$ ), 3.77 (s, 4H, 2-

13

CH<sub>2</sub>O-), 7.26 (t, 2H, ArH), 7.38 (t, 2H, ArH), 7.62 (d, 2H, ArH), 7.72 (d, 2H, ArH).

#### 实施例 4

容积为 5L 的不锈钢反应釜, 经气体丙烯充分置换后, 加入 AlEt<sub>3</sub>2.5mmol, 实施例 2 制备的 9-(甲氧基甲基)-9-[(三甲基硅基)氧基甲基]芴化合物 0.1 mmol, 三井公司的 TK-260 催化剂 10mg 以及 0.18MPa 氢气, 通入液体丙烯 2.3L, 升温至 70℃, 维持此温度 2 小时, 降温, 放压, 得到 PP 树脂, 催化剂活性为 45KgPP/gCat., 所得聚丙烯的等规度 96.8 %, 熔融指数为 4.0。

#### 实施例 5

容积为 5L 的不锈钢反应釜, 经气体丙烯充分置换后, 加入 AlEt<sub>3</sub>2.5mmol, 实施例 3 制备的 9,9-双[(三甲基硅基)氧基甲基]芴化合物 0.1 mmol, 三井公司的 TK-260 催化剂 10mg 以及 0.18MPa 氢气, 通入液体丙烯 2.3L, 升温至 70℃, 维持此温度 2 小时, 降温, 放压, 得到 PP 树脂, 催化剂活性为 47KgPP/gCat., 所得聚丙烯的等规度 96.4 %, 熔融指数为 4.3。